

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-232301

(43)Date of publication of application : 02.09.1998

(51)Int.Cl.

G02B 1/11

B32B 7/02

B32B 9/00

G02B 1/10

(21)Application number : 09-338156

(71)Applicant : NITTO DENKO CORP

(22)Date of filing : 20.11.1997

(72)Inventor : YAMAOKA HISASHI
FUJIMURA YASUO
KAWABE MASAYOSHI

(30)Priority

Priority number : 08355091 Priority date : 19.12.1996 Priority country : JP

(54) ANTIREFLECTION FILM AND OPTICAL ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an antireflection film having excellent preventing property against deposition of contaminants and excellent removing property for deposited contaminants by forming a contamination preventing layer comprising a specified fluorine-contg. silane hardened layer on the surface of an inorg. antireflection layer.

SOLUTION: This antireflection film consists of an antireflection layer 1 of a single-layer or multilayered structure having a silicon dioxide inorg. layer, and a contamination preventing layer 2 comprising a fluorine-contg. silane hardened layer having $\leq 1.0\text{N}/20\text{mm}$ adhesion strength measured by an adhesive tape. The antireflection layer 2 is preferably 0.001 to $0.5\mu\text{m}$ thick and has $\leq 0.5\text{N}/20\text{mm}$ tape adhesion strength and $>80^\circ$ static contact angle for water. Thereby, the antireflection film 3 is hardly contaminated. Even when contaminants deposit on the film, the contamination is less visible and contaminants including human contaminants such as dirt from the hands and fingerprints can be easily wiped with tissue paper or the like. The film is hardly damaged by the wiping process, and deposition of water drops and the like can be easily removed by shaking.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

13.11.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

BEST AVAILABLE COPY

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 0 - 2 3 2 3 0 . 1

(43) 公開日 平成 1 0 年 (1 9 9 8) 9 月 2 日

(51) Int. Cl. °	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G02B 1/11			G02B 1/10	A
B32B 7/02	103		B32B 7/02	103
9/00			9/00	A
G02B 1/10			G02B 1/10	Z

審査請求 未請求 請求項の数 1 1 F D (全 1 0 頁)

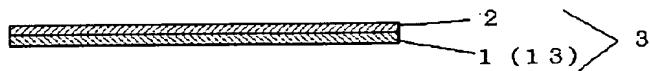
(21) 出願番号	特願平 9 - 3 3 8 1 5 6	(71) 出願人	0 0 0 0 0 3 9 6 4 日東電工株式会社 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号
(22) 出願日	平成 9 年 (1 9 9 7) 1 1 月 2 0 日	(72) 発明者	山岡 尚志 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東 電工株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平 8 - 3 5 5 0 9 1	(72) 発明者	藤村 保夫 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東 電工株式会社内
(32) 優先日	平 8 (1 9 9 6) 1 2 月 1 9 日	(72) 発明者	河辺 雅義 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東 電工株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 藤本 勉

(54) 【発明の名称】 反射防止膜及び光学素材

(57) 【要約】

【課題】 汚染が付着しにくく、かつ汚染が付着した場合にもその汚染が目立ちにくいと共に、手垢や指紋等の人体的汚染も含めて付着した汚染をティッシュペーパー等で容易に拭取り除去でき、その拭取り操作で傷付きにくくて、水滴等の付着は容易に振り落すことができ、しかもかかる汚染防止性や易拭取り除去性、耐擦傷性や撥水性等の性能を長期に持続する反射防止膜及び光学素材の開発。

【解決手段】 表面層として二酸化ケイ素系無機層 (1 3) を有する単層構造又は複層構造の無機系反射防止層 (1) の表面に、粘着テープの接着力が 1 . 0 N / 20 mm 以下であるフッ素含有のシラン系硬化層からなる汚染防止層 (2) を有する反射防止膜、及びその反射防止膜を支持基材上に有する光学素材。

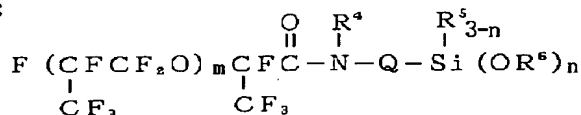


【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面層として二酸化ケイ素系無機層を有する単層構造又は複層構造の無機系反射防止層の表面に、粘着テープの接着力が 1.0 N/20mm 以下であるフッ素含有のシラン系硬化層からなる汚染防止層を有することを特徴とする反射防止膜。

【請求項 2】 請求項 1 において、汚染防止層が厚さ 0.001~0.5 μm、粘着テープの接着力 0.5 N/20mm 以下、水に対する静止接触角 80 度以上である反射防止膜。

一般式 (3) :



(ただし、R⁴は水素原子又は低級アルキル基若しくはアリール基、R⁵は低級アルキル基又はアリール基、R⁶は炭素数 1~4 の有機基、Q は CH₂CH₂CH₂又は CH₂CH₂NHCH₂CH₂CH₂、m は 10~50 の整数、n は 2 又は 3 である。)

【請求項 6】 請求項 1~5 において、汚染防止層がシラン系化合物の加水分解により硬化した層からなる反射防止膜。

【請求項 7】 請求項 1~6 において、二酸化ケイ素系無機層が PVD 法により形成したものであり、汚染防止層がスピンコート法、浸漬コート法、カーテンフローコート法又は真空蒸着法の 1 種又は 2 種以上の方法で形成したものである反射防止膜。

【請求項 8】 請求項 1~7 に記載の反射防止膜を支持基材上に有することを特徴とする光学素材。

【請求項 9】 請求項 8 において、反射防止膜と支持基材の間にハードコート層を有する光学素材。

【請求項 10】 請求項 9 において、ハードコート層が平均粒径 0.5~5 μm のシリカ粒子の含有、又は中心線平均粗さ 0.01~0.5 μm のエッチング表面によりきらめき防止機能を有するものである光学素材。

【請求項 11】 請求項 8~10 において、視認装置用の反射防止フィルタとして用いる光学素材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】 本発明は、LCD や CRT やプラズマ表示装置等の種々の視認装置、眼鏡用やカメラ用等の各種レンズ、あるいは鏡などに好適な、指紋等の汚染の除去性に優れる反射防止膜及びそれを付設した光学素材に関する。

【0002】

【発明の背景】 視認装置等の表面に設けられることが一般的な反射防止膜にあっては、手垢や指紋、汗や唾液や整髪料等の汚染が付着しやすく、その付着で表面反射率に変化したり、付着物が白く浮きでて見えて表示内容が不鮮明になるなど、単なる透明板等の場合に比べて汚染

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 において、無機系反射防止層が導電層を有し、表面反射率が 3% 以下である反射防止膜。

【請求項 4】 請求項 1~3 において、汚染防止層が数平均分子量 500 以上のパーフルオロポリエーテル基を含有するシラン系化合物からなる反射防止膜。

【請求項 5】 請求項 1~3 において、汚染防止層が下記の一般式 (3) で表されるフルオロアミノシラン化合物又はその部分加水分解縮合物の一方又は両方よりなる硬化層からなる反射防止膜。

が目立ちやすい難点があるため、かかる汚染物の付着防止性や付着汚染の除去性に優れる反射防止膜の提供が久しい課題となっている。

【0003】 従来、汚染防止性の向上等を目的とした反射防止膜としては、PVD 法により形成した二酸化ケイ素を主成分とする表面層を有する単層又は多層の無機物層からなる反射防止層の表面に、有機ポリシロキサン系重合体又はパーフルオロアルキル基含有重合体からなる硬化層を有するものが知られていた(特公平 6-5324 号公報)。

【0004】 しかしながら、手垢や指紋等の人的ないし油系汚染が付着した場合に、通例のティッシュペーパーなどで拭取ることが困難で汚染が薄膜に押し拡げられ、強く擦ると反射防止膜が傷つくため満足できる除去を達成できない問題点があった。

【0005】

【発明の技術的課題】 本発明は、汚染が付着しにくく、かつ汚染が付着した場合にもその汚染が目立ちにくくと共に、手垢や指紋等の人的汚染も含めて付着した汚染をティッシュペーパー等で容易に拭取り除去でき、その拭取り操作で傷付きにくく、水滴等の付着は容易に振り落すことができ、しかもかかる汚染防止性や易拭取り除去性、耐擦傷性や撥水性等の性能を長期に持続する反射防止膜及び光学素材の開発を課題とする。

【0006】

【課題の解決手段】 本発明は、表面層として二酸化ケイ素系無機層を有する単層構造又は複層構造の無機系反射防止層の表面に、粘着テープの接着力が 1.0 N/20mm 以下であるフッ素含有のシラン系硬化層からなる汚染防止層を有することを特徴とする反射防止膜、及びその反射防止膜を支持基材上に有することを特徴とする光学素材を提供するものである。

【0007】

【発明の効果】 本発明によれば、汚染防止性や付着汚染の易拭取り除去性、耐擦傷性や撥水性等の性能に優れる、特に一般式 (3) によるフルオロアミノシラン化合

物等の場合にはフッ素変性基が表面に効率よく配向して優れた撥水撥油性や汚染防止性、耐薬品性や潤滑性、離型性や耐擦傷性等の性能を示すと共に、二酸化ケイ素系無機層と強固に密着した汚染防止層を形成でき、手垢や指紋等の油系や水系等の汚染が付着しにくい上に、仮に汚染が付着しても目立ちにくくてティッシュペーパー等で容易に拭取り除去でき、その拭取り操作で傷付きにくくて、水滴等の付着は容易に振り落すことができ、しかもかかる性能を長期に持続する反射防止膜ないしその光学素材を得ることができる。

【 0 0 0 8 】

【発明の実施形態】本発明の反射防止膜は、表面層として二酸化ケイ素系無機層を有する単層構造又は複層構造の無機系反射防止層の表面に、粘着テープの接着力が $1.0 \text{ N}/20 \text{ mm}$ 以下であるフッ素含有のシラン系硬化層からなる汚染防止層を有してなる。また本発明の光学素材は、前記反射防止膜を支持基材上に有してなる。

【 0 0 0 9 】図 1、図 2 に本発明による反射防止膜を例示した。また図 3、図 4 に本発明による光学素材を例示した。3 が無機系反射防止層 1 と汚染防止層 2 からなる反射防止膜、4 が支持基材であり、11、12、13 は、無機系反射防止層 1 を形成する無機層である。なお 5 は、必要に応じて設けられるハードコート層である。

【 0 0 1 0 】反射防止膜における無機系反射防止層は、実質的な反射防止機能を担う部分であり、本発明においては二酸化ケイ素系無機層を表面に有するものとする点を除いて、すなわち単層構造の場合には、図 1 に例示の如く二酸化ケイ素系無機層 13 からなる無機系反射防止層 1 とする点を除いて、単層構造又は複層構造の適宜な構造とすることができる。

【 0 0 1 1 】従って、例えば A. VASIC EK 著、「OPTICS OF THIN FILMS」P 159 ~ 283 [北オランダパブリッシングカンパニ、アムステルダム (1960) : NORTH-HOLLAND PUBLISHING COMPANY, AMSTERDAM (1960)] や特開昭 58 - 46301 号公報、特開昭 59 - 49501 号公報や特開昭 59 - 50401 号公報、特開平 1 - 294709 号公報や特公平 6 - 5324 号公報などに基づく従来技術の如く、従来に準じた構造の反射防止層として形成することもできる。

【 0 0 1 2 】無機系反射防止層の形成には、無機酸化物や無機ハロゲン化物やそれらの複合物等よりなる無機物を用いる。その無機物の具体例としては、 SiO_2 や ZrO_2 、 Al_2O_3 や Y_2O_3 、 TiO_2 の如き無機酸化物、 MgF_2 や BaF_2 、 CaF_2 や LaF_3 、 LiF や NaF 、 SrF_2 の如き無機ハロゲン化物などを代表例としてあげられる。

【 0 0 1 3 】反射防止層を形成する無機物は、下記の形成方法などに応じてその 1 種又は 2 種以上が固体物、あるいはバインダ用ポリマー等と混合した分散液などの適宜な状態で用いられるが、その場合、無機物を 30 重量

% 以上含有する組成で用いることが硬度や汚染防止性などの点より好ましい。なお前記のバインダ用ポリマーとしては、適宜なポリマーを用いることがで特に限定はないが、硬度等の点よりはポリオルガノシロキサンを形成しうる各種の有機ケイ素化合物やその加水分解物などが好ましく用いうる。

【 0 0 1 4 】無機系反射防止層の形成は、例えば真空蒸着法やスパッタリング法やイオンプレーティング法等で代表される各種の PVD (Physical Vapor Deposition) 法、あるいはスピンコート法や浸漬コート法、カーテンフローコート法やロールコート法、スプレーコート法や流し塗り法等で代表される流体塗布法などの適宜な薄膜形成法にて行うことができる。

【 0 0 1 5 】前記した PVD 法には、上記に例示した SiO_2 等の無機酸化物や MgF_2 等の無機ハロゲン化物などが好ましく用いられ、特に表面層となる二酸化ケイ素系無機層は、表面硬度の高さや汚染防止層の密着性などの点より、PVD 法により二酸化ケイ素を主成分として含有する層に形成したものが好ましい。

【 0 0 1 6 】反射防止層は、反射防止効果等の点より複層構造とすることが好ましく、就中、表面層の二酸化ケイ素系無機層よりも高い屈折率の層を 1 層又は 2 層以上内在させた複層構造とすることが好ましい。その場合、各層の厚さや屈折率の設定等については、上記した A. VASIC EK 著、「OPTICS OF THIN FILMS」などの公知技術の如く、従来に準じることができる。

【 0 0 1 7 】また反射防止層には、帯電によるゴミ等の付着を防止するために静電気の除去効果や電磁波のシールド効果も発揮する導電層を含ませてもよい。かかる導電層は、例えば金や銀やアルミニウム等の金属薄膜、酸化スズや酸化インジウムやそれらの混合物 (ITO) 等の無機酸化物薄膜などからなる透明導電膜として形成される。可視領域では、光の吸収が極めて少ない無機酸化物系の透明導電膜が特に好ましい。

【 0 0 1 8 】無機系反射防止層表面の二酸化ケイ素系無機層に付設される汚染防止層は、粘着テープの接着力が $1.0 \text{ N}/20 \text{ mm}$ 以下であるフッ素含有のシラン系硬化層にて形成される。粘着テープの接着力が $1.0 \text{ N}/20 \text{ mm}$ を超えるシラン系硬化層では、汚染防止性に乏しくて、特に手垢や指紋等の人的汚染が付着しやすく、また汚染の拭取り除去性に乏しくなる。

【 0 0 1 9 】なお前記の接着力は、JIS C 2338 (電気絶縁用ポリエステル粘着テープ) 又は CESM 5023-6 (ポリエステルフィルム粘着テープ) で品質が規定された、ポリエステルフィルムにアクリル系粘着層を設けた粘着力 $2.0 \text{ N}/10 \text{ mm}$ 以上の粘着テープを、常温で汚染防止層 (シラン系硬化層) に圧着し、それを剥離速度 $300 \text{ mm}/\text{分}$ の条件で 180° 度ピールした場合の値に基づく。

【 0 0 2 0 】汚染防止性や汚染の拭取り除去性などの点

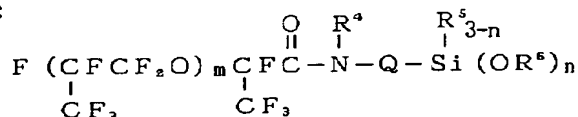
より好ましい汚染防止層は、前記した粘着テープの接着力が0.5N/20mm以下であり、かつ水に対する静止接触角が80度以上、就中100度以上のものである。当該静止接触角80度以上を満足しない場合、従って80度未満の場合には、汚染防止性に乏しい場合があり、また拭取り作業に関係する表面での滑り性に乏しい場合がある。なお前記の水に対する静止接触角は、汚染防止層の表面に直径2mm以下の水滴を形成してその接触角を測定する液滴法に基づく。

【0021】汚染防止層を形成するためのシラン系化合物としては、前記した粘着テープの接着力を満足するフッ素含有シラン系硬化層を形成する適宜なものをを用いる。就中、前記の静止接触角等も踏まえて好ましく用いるシラン系化合物としては例えば、一般式(1)： $-(CF_xO)_y-(CF_zO)_w-(CF_nO)_m-R^f$ （ただし、x、y、zは、それぞれ0～300の整数であって、 $10 \leq x+y+z \leq 300$ を満足し、R^fは炭素数が1～3のフルオロアルキル基である。）で表されるパーフルオロポリエーテル基を含有するものや、その加水分解物ないし縮合物などがあげられる。

【0022】粘着テープの低い接着力、ひいては汚染防止性や汚染の拭取り除去性などの点より、特に好ましく用いるシラン系化合物は、数平均分子量が500以上、就中1000以上のパーフルオロポリエーテル基を含有するものである。パーフルオロポリエーテル基に代えて、パーフルオロアルキル基を含むシラン系化合物では、粘着テープの接着力が高いものとなり、手垢や指紋等の拭取り除去性に乏しくなって本発明の目的を達成できず、また分子量を上げると常温で固体化して塗布等の加工操作性等にも乏しくなる。

【0023】また耐脱落性や耐久性などの点より好ましく用いるシラン系化合物は、例えばアルコキシシラン構造、ハロゲン化シラン構造、シラザン構造などの、水分の存在下に加水分解して硬化しうる適宜な構造を有するもの、ないしその縮合物などである。かかる加水分解可能な構造を有することで、適切な水分の存在下に放置

一般式(3)：



【0028】前記したフルオロアミノシラン化合物又は／及びその部分加水分解縮合物によれば、水分の存在下に加水分解して硬化し、従って上記した適切な水分の存在下に放置又は加熱することにより硬化層を形成することができる。

【0029】なお一般式(3)中の低級アルキル基又はアリール基R^a、R^bは、例えばメチル基やエチル基、プロピル基やフェニル基などの適宜なものであってよいが、前記性能等の点よりR^aは水素原子又はメチル基であることが、R^bはメチル基であることが好ましい。

又は加熱することによりシラン系化合物が加水分解して硬化し、その硬化過程で無機系反射防止層表面の二酸化ケイ素系無機層と化学結合し、その結合で洗浄や各種薬品との接触等で脱落しにくく、耐久性に優れて効果を長期に持続する汚染防止層とすることができる。

【0024】従って前記のシラン系化合物としては、加水分解が可能な適宜な構造を有するものであってよい。ちなみに加水分解可能なアルコキシシラン構造型のシラン系化合物の例としては、一般式(2)： $R^1, R^2, Si(OR^3)_3$ で表されるものなどがあげられる。

【0025】前記一般式(2)において、R¹はパーフルオロポリエーテル基を有するアルキル基であり、R²はパーフルオロポリエーテル基を有するアルキル基、フルオロアルキル基、アルキル基、アルケニル基、アリール基、又はハロゲン基やエポキシ基、グリシドキシ基やアミノ基、メルカプト基やメタクリルオキシ基、シアノ基等を有する炭化水素基である。またR³は炭素数が1～8のアルキル基、アルコシアルキル基、アシル基、又はアリール基であり、aは0又は1である。

【0026】なお前記において、R¹、R²におけるパーフルオロポリエーテル基と、Siを結ぶ部分の構造については、特に限定はなく特開平1-294709号公報におけるものなどに準じうが、パーフルオロポリエーテル基の安定保持等の点よりは例えばメチレン鎖結合やエステル結合、アミド結合やエーテル結合などの容易に加水分解しない結合構造であることが好ましく、就中アミド結合が反射防止表面との結合性や配向性等にも優れて特に好ましい。

【0027】フッ素変性基が表面に効率よく配向し、優れた撥水撥油性や汚染防止性、耐薬品性や潤滑性、離型性や耐擦傷性等を発揮して二酸化ケイ素系無機層と強固に密着した汚染防止層の安定した形成性などの点より好ましく用いるシラン系化合物としては、下記の一般式(3)で表されるフルオロアミノシラン化合物又は／及びその部分加水分解縮合物があげられる。

【0030】また炭素数1～4の有機基R^aは、例えばメチル基やエチル基、プロピル基やブチル基の如きアルキル基、メトキシメチル基やメトキシエチル基の如きオキシアルキル基、アセチル基の如きアシル基、イソプロペニル基の如きアルケニル基などの適宜なものであってよい。前記性能等の点よりはメチル基やエチル基やイソプロペニル基などであることが好ましい。

【0031】さらにQは、CH₂:CH₂:CH₂又はCH₂:CH:NHCH₂:CH₂:CH₂であるが、汚染防止層の形成に際しては、それらのCH₂:CH₂:CH₂とCH₂:CH:NH

CH₂:CH₂:CH₂が混在したものとして用いることもできる。従って汚染防止層の形成には、2種以上のフルオロアミノシラン化合物又は／及びその部分加水分解縮合物を適宜な組合せで併用してもよい。

【0032】またさらにmは、10～50の整数であるが、9以下では上記したパーフルオロポリエーテル基としての特長が充分に発揮されにくく、51以上では分子中のアルコキシシリル基の含有割合が相対的に小さくなり縮合反応の進行が遅延して硬化皮膜の形成速度に乏しくなる。前記の特長や硬化皮膜の形成速度などの点より好ましいm数は、12～40、就中15～35である。なおnは、2又は3であるが、nが2のものと3のものと併用は許容される。

【0033】前記したフルオロアミノシラン化合物の調製は、例えば相当するヘキサフルオロプロピレンオキシド(HFP O)オリゴマー又はそのエステル誘導体とアミノアルキルアルコキシシランを縮合反応させる方式などにより行うことができる。

【0034】汚染防止層の形成は、上記した反射防止層の場合に準じて適宜な方法を採用するが、反射防止効果の均一性や反射干渉色の制御などの点より、スピンコート法、浸漬コート法、カーテンフローコート法などの適宜な薄膜塗布方法や真空蒸着法等の1種又は2種以上を適用した形成方法が好ましい。また作業性などの点よりは、塗布液を紙や布等に含浸させて塗布流延する形成方法が好ましい。

【0035】なお塗布液は、例えば1種又は2種以上のシラン系化合物を揮発性溶媒に溶解又は分散させる方法などの適宜な方法で調製することができる。その場合、揮発性溶媒については、組成物の安定性や溶解性、無機系反射防止層表面の二酸化ケイ素系無機層に対する濡れ性や揮発速度などを考慮して適宜に決定してよく、2種以上の混溶媒とすることもできる。

【0036】ちなみに前記の揮発性溶媒としては、例えばパーフルオロヘプタンやパーフルオロオクタン、の如きフッ素変性脂肪族炭化水素類、m-キシレンヘキサフロライドやベンゾトリフロライドの如きフッ素変性芳香族炭化水素類、メチルパーフルオロブチルエーテルやパーフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)の如きフッ素変性エーテル類、石油ベンジンやミネラルスピリッツ、トルエンやキシレンの如き炭化水素類、アセトンやメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンの如きケトン類などがあげられる。就中、溶解性などの点よりm-キシレンヘキサフロライドやパーフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)の如きフッ素変性物が好ましく用いうる。

【0037】なお塗布液の調製に際しては、シラン系化合物、就中フルオロアミノシラン化合物やその部分加水分解縮合物の加水分解縮合反応の促進を目的に必要に応じて、例えばジブチル錫ジメトキシドやジラウリル酸ジブチル錫の如き有機錫化合物、テトラn-ブチルチタネートの如き有機チタン化合物、酢酸やメタンスルホン酸の如き有機酸、塩酸や硫酸の如き無機酸などのアルコキシシラン加水分解縮合触媒を添加することもできる。かかる触媒としては、酢酸やテトラn-ブチルチタネートやジラウリル酸ジブチル錫などが特に好ましく用いうる。

【0038】形成する汚染防止層の厚さは、適宜に決定しうるが、一般には反射防止性や汚染防止性、水に対する静止接触角や粘着テープの接着力、表面硬度との調和性などの点より、0.001～0.5μm、就中0.01～0.1μmとされる。なお汚染防止層の形成に際しては、反射防止層の表面を清浄に処理しておくことが好ましい。その処理は、例えば界面活性剤による汚れ除去、有機溶剤による脱脂、フッ素系溶剤による蒸気洗浄などの適宜な方式で行うことができる。また密着性や耐久性の向上などを目的とした適宜な前処理を施すこともでき、特に活性化ガスによる処理や酸、アルカリ等による薬品処理などが好ましい。

【0039】本発明による反射防止膜は、反射防止効果等の点より最外面の汚染防止層表面における全光線の反射率に基づいて、その表面反射率が3%以下であることが好ましい。従って、後述の光学素材として支持基材の表裏に反射防止膜を設けた場合には、その表裏における合計の表面反射率が6%以下であることが好ましい。なお表裏に反射防止膜を設けた無色透明の光学素材においては、100%から光学素材の全光線透過率を引いて、得られた値の半分を片面における表面反射率と定義することもできる。

【0040】前記において、汚染防止層表面での表面反射率が高いと、反射防止効果に乏しくて眼鏡レンズ等ではゴーストやフレアなどの反射像を生じ、不快感発生の原因となりやすい。またルッキンググラスやCRT用フィルタなどでは、面状の反射光で内容物や表示内容が判然としない状態となりやすい。

【0041】なお汚染防止層については、TOF-MS(飛行時間型二次イオン質量スペクトル法)にて表面分析を行うことができる。この方法は、高真空中において試料表面に弱いエネルギーをもつイオンを照射し、表面からでた分子フラグメントを時間分解によりその質量数を検出することにより行うものである。

【0042】なお前記の代表的な測定条件を下記する。

測定装置：米国 Physical Electronics (PHI EVANS) 社 TFS-2000

測定条件：一次イオン種 : Ga (+) イオン

一次イオンエネルギー : 25 kV

一次イオン電流(DC) : ~150 pA

試料電位	: + 3 . 2 k V
パルス周波数	: 7 . 2 k H z
パルス幅	: ~ 1 0 n s
バンチング	: 無し
帯電中和	: 有り
時間分解能	: 1 . 1 n s / c h
二次イオン極性	: 正、負
質量範囲 (M / z)	: 0 ~ 1 0 0 0 0
ラスターサイズ	: 1 2 0 μ m □
測定時間	: 2 0 分
エネルギーフィルタ	: 無し
コントラストダイアフラム	: # 0
位置検出器	: R a s t e r
後段加速	: 5 k V
測定真空度	: ~ 4 × 1 / 1 0 ⁵ T o r r

【 0 0 4 3 】 本発明による反射防止膜は、例えば L C D や C R T やプラズマディスプレイの如き表示装置ないし視認装置等の内部や前面板、偏光板等の光学素子、眼鏡用やカメラ用や双眼鏡用等のレンズ、防眩ミラー等の鏡、重量計等の計器類などの、従来に準じた適宜な物品に適用することができる。その場合、反射防止膜は、前記物品等からなる被処理体に直接付設することもできるし、ガラス板やプラスチック板、あるいは偏光板や拡散板等の光学素子などからなる適宜な支持基材に付設した光学素材として適用することもできる。

【 0 0 4 4 】 上記のように図 3、図 4 に本発明による、支持基材 4 の片面又は両面に反射防止膜 3 を設けてなる光学素材を例示したが、その支持基材としては適宜なものを用いてよく、特に限定はない。液状コーティング法等で反射防止膜を形成する場合などには、ガラスやプラスチックからなる支持基材が好ましく用いうる。

【 0 0 4 5 】 また前記においてガラス基材の場合には、反射防止層に MgF_2 や CaF_2 の如き低屈折率を示すものを含ませることが、高い反射効果を得る点などより好ましい。またプラスチック基材の場合には、反射防止層に SiO_2 の如き屈折率が比較的低くて硬度の高いものを含ませることが耐久性などの点より好ましい。

【 0 0 4 6 】 なお前記の支持基材を形成するプラスチックは、適宜なものであってよい。ちなみにそのプラスチックの例としては、ポリメチルメタクリレートやメチルメタクリレート共重合体の如きアクリル系樹脂、ポリカーボネートやジエチレングリコールビスアリルカーボネート (C R - 3 9) の如きポリカーボネート系樹脂、ポリエチレンテレフタレートや不飽和ポリエステル系の如きポリエステル系樹脂、トリアセチルセルロースの如きアセテート系樹脂、その他、アクリロニトリルスチレン共重合体、スチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエーテルサルホン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂などがあげられる。

【 0 0 4 7 】 支持基材は、フィルムやシートや板等の適宜な形態を有するものであってよく、その厚さは任意である。また支持基材は、ハードコート層を有するものであってもよい。この場合には、図 4 に例示の如く、反射防止膜 3 と支持基材 4 の間にハードコート層 5 を有する形態の光学素材となる。さらに支持基材は、ハードコート層に代えて、あるいはハードコート層と共に、例えば反射防止膜の密着性、硬度や耐薬品性、耐久性や染色性等の向上などを目的に、適宜なコート層を有したり、表面処理されたものなどであってもよい。

【 0 0 4 8 】 ちなみに硬度の向上には、特公昭 5 0 - 2 8 0 9 2 号公報や特公昭 5 0 - 2 8 4 4 6 号公報、特公昭 5 0 - 3 9 4 4 9 号公報や特公昭 5 1 - 2 4 3 6 8 号公報、特公昭 5 7 - 2 7 3 5 号公報や特開昭 5 2 - 1 1 2 6 9 8 号公報などに記載された高硬度化用の適宜な材料を用いうる。またチタンやアルミニウムやスズ等の金属又はケイ素からなる酸化物をコーティングする方式や、(メタ)アクリル酸のペンタエリスリトール等による架橋体などからなるアクリル系架橋体の付設なども硬度の向上に有効である。

【 0 0 4 9 】 ハードコート層も従来に準じて形成することができる。就中、有機ケイ素化合物、特に一般式： $R^1, R^2, Si(O R^3), \dots$ で表される有機ケイ素化合物やその加水分解物などの硬化物からなるハードコート層が好ましい。なお式中の R^1, R^2 はアルキル基、アルケニル基、アリール基、又はハロゲン基やエポキシ基、グリシドキシ基やアミノ基、メルカプト基やメタクリルオキシ基、シアノ基等を有する炭化水素基などであり、 R^3 は炭素数が 1 ~ 8 のアルキル基、アルコキシアルキル基、アシル基、又はアリール基などである。また c, d は 0 又は 1 であり、従って c + d は、0, 1 又は 2 である。

【 0 0 5 0 】 ハードコート層は、例えばゾルーゲル法などにより平均粒径が 0. 5 ~ 5 μ m のシリカや金属酸化物などからなる微粒子を含有させる方式、あるいはバ

フやコロナ放電やイオンエッチングの如き適宜な方法で中心線平均粗さが0.01~0.5 μ mのエッチング表面とする方式などにより、きらめき防止機能を有するものとして付設することもできる。

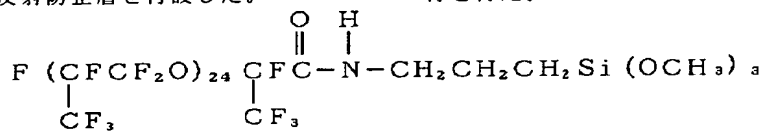
【0051】本発明による反射防止膜及び光学素材は、汚れにくく、汚れが目立ちにくくてその汚れをとりやすく、表面の滑り性が良好で傷付きにくく、それらの性能を長期に持続するなどの特長を有して、例えばLCD等の各種の視認装置類や偏光板等の各種の光学素子類、眼鏡用等の各種のレンズ類や防眩ミラー等の各種の鏡類、重量計等の各種の計器類などの種々の物品における表面や内部などに配置する反射防止フィルタなどとして好ましく用いることができる。

【0052】

【実施例】

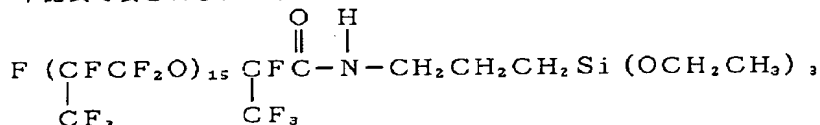
実施例1

粘着偏光フィルタ（日東電工社製、EG1425DUA G30）に付設したきらめき防止機能付のハードコート層の上にスパッタリング方式で、SiO₂層、TiO₂層、SiO₂層、TiO₂層、SiO₂層の5層をそれぞれ $\lambda/4$ 光学膜厚で順次積層して反射防止層を付設した。



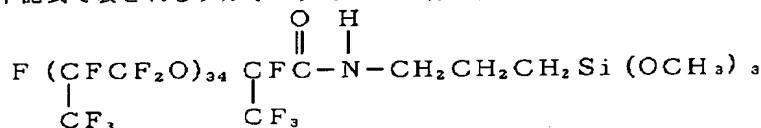
【0057】実施例5

シラン系化合物として、下記式で表されるフルオロアミ



【0058】実施例6

シラン系化合物として、下記式で表されるフルオロアミ



【0059】実施例7

シラン系化合物として、実施例4のフルオロアミノシラン化合物を用いたほかは実施例2に準じて光学素材を得た。

【0060】実施例8

シラン系化合物として、実施例4のフルオロアミノシラン化合物を用いたほかは実施例3に準じて光学素材を得た。

【0061】比較例1

汚染防止層を付設しないほかは実施例1に準じて光学素材を得た。

【0062】比較例2

【0053】次に、数平均分子量5000のパーフルオロポリエーテル基を有するポリエーテル鎖の末端にトリメトキシシリル基を結合したシラン系化合物3重量部を、ヘキサフルオロメタキシレンとパーフルオロヘプタンの混合溶媒100部に溶解させたコーティング溶液に前記の反射防止層を浸漬し、20cm/分の速度で引き上げてコーティング処理し、室温下に一昼夜（24時間）放置してコーティング層を硬化させて汚染防止層を形成し、反射防止膜を有する光学素材を得た。

【0054】実施例2

コーティング層の硬化処理を、60℃、95%RHの湿熱条件下に10分間放置する方式で行ったほかは、実施例1に準じて光学素材を得た。

【0055】実施例3

コーティング溶液を蒸着源として、汚染防止層を真空蒸着方式で形成したほかは実施例1に準じて光学素材を得た。

【0056】実施例4

シラン系化合物として、下記式で表されるフルオロアミノシラン化合物を用いたほかは実施例1に準じて光学素材を得た。

ノシラン化合物を用いたほかは実施例1に準じて光学素材を得た。

ノシラン化合物を用いたほかは実施例1に準じて光学素材を得た。

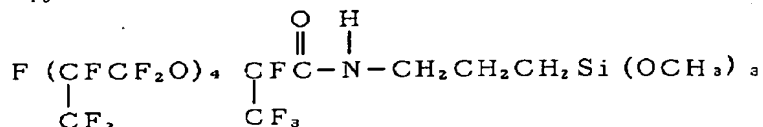
パーフルオロポリエーテル基の数平均分子量が100のシラン系化合物を用いて汚染防止層を形成したほかは実施例2に準じて光学素材を得た。

【0063】比較例3

パーフルオロポリエーテル基に代えて、数平均分子量が1000以上のパーフルオロアルキル基を有するポリシロキサン系化合物を用いて汚染防止層を形成したほかは実施例2に準じて光学素材を得た。

【0064】比較例4

シラン系化合物として、下記式で表されるフルオロアミノシラン化合物を用いたほかは実施例1に準じて光学素材を得た。



【0065】比較例5

シラン系化合物として、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ からなるパーフルオロアルキルシランを用いたほかは実施例1に準じて光学素材を得た。

【0066】評価方法

実施例、比較例で得た光学素材について、下記の特性を調べた。

静止接触角

直径1.5mmの水滴を針先に形成し、それを汚染防止層の表面に接触させて汚染防止層上に水滴を移し、水滴と面の静止接触角を接触角計（協和界面化学社製、CA-D型）にて測定した。

【0067】外観

目視にて、反射干渉色及びその均一性、濁りなどを調べた。

【0068】反射防止性

波長550nmの光を15度の入射角で入射させ、分光光度計（島津製作所製、MPS-2000）にて絶対鏡面反射率を測定した。

【0069】接着力

ポリエステル粘着テープ（日東電工社製、No. 31B）を常温で、2kgのローラを一往復させる方式で汚染防止層に圧着し、20分間放置後、180度ピール値（剥離速度300mm/分）を測定した。

【0070】汚染防止性

額に指を2秒間押し当てて、その指を汚染防止層の表面に5秒間押し当てることにより指紋を付着させ、目視にて指紋の付き具合を評価し、かつ付着した指紋をティッシュペーパーにて拭取り、その除去性を評価した。その評価基準は下記による。なお実施例4～8、比較例4、5については、5人のテスターがそれぞれ試験を行って、その評価結果を平均した。

良好：指紋が目立たず、かつ容易に拭取れた場合

不良：指紋が目立ち、かつ拭取りにくい場合

不可：指紋が著しく目立ち、かつ拭取れない場合

【0071】耐久性

イソプロピルアルコールを含浸させたペーパーで汚染防止層の表面を20回擦った後（実施例1～3、比較例1～3）、又はイソプロピルアルコールを含浸させたセルロース製不織布で汚染防止層の表面を30回擦った後（実施例4～8、比較例4、5）、前記汚染防止性試験と同様に指紋を付着させ、それをティッシュペーパーにて拭取り、その除去性を評価した。なお評価基準は下記による。

良好：拭取れた場合

不良：拭取れない場合

【0072】前記の結果を表1、表2に示した。

【表1】

	静止接触 角 (度)	外観	反射防止 性 (%)	接 着 力 (N/20mm)	汚染防 止性	耐久性
実施例 1	110.2	良好	0. 2 2	0. 2 0	良好	良好
実施例 2	107.4	良好	0. 2 4	0. 1 5	良好	良好
実施例 3	108.6	良好	0. 2 2	0. 1 5	良好	良好
実施例 4	110.2	良好	0. 2 2	0. 2 0	良好	良好
実施例 5	107.4	良好	0. 2 3	0. 1 5	良好	良好
実施例 6	108.6	良好	0. 2 2	0. 1 5	良好	良好
実施例 7	108.2	良好	0. 2 4	0. 2 0	良好	良好
実施例 8	112.8	良好	0. 2 2	0. 2 0	良好	良好
比較例 1	24.1	良好	0. 2 2	5. 3	不可	不良
比較例 2	108.0	良好	0. 2 3	1. 7	不良	良好
比較例 3	112.4	良好	0. 2 0	2. 0	不良	良好

【 0 0 7 3 】

【 表 2 】

	静止接触 角 (度)	外観	反射防止 性 (%)	接 着 力 (N/20mm)	汚染防 止性	耐久性
比較例 4	108.0	良好	0. 2 3	1. 7	不良	不良
比較例 5	112.4	良好	0. 2 0	2. 0	不良	不良

【 0 0 7 4 】 表 1, 2 より、実施例では、指紋等の汚れが付着しにくく、付着した汚染が目立ちにくくて、その汚染をティッシュペーパー等で容易に拭取ることができ、その効果を長期に持続して、撥水性にも優れていることがわかる。なお実施例では、耐久性試験の場合にも汚染防止性に準じた評価で、指紋が目立たずかつ容易に拭取れる良好の評価であったが、比較例 4, 5 では指紋が著しく目立ち、かつ拭取れない不可の評価であった。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 反射防止膜例の断面図

【 図 2 】 他の反射防止膜例の断面図

【 図 3 】 光学素材例の断面図

【 図 4 】 他の光学素材例の断面図

【 符号の説明 】

3 : 反射防止膜

1 : 反射防止層

2 : 汚染防止層

4 : 支持基材

5 : ハードコート層

【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 2 】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.